

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-005497

(43)Date of publication of application : 10.01.1995

(51)Int.Cl.

G02F 1/15
G02F 1/15

(21)Application number : 05-269772

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 01.10.1993

(72)Inventor : UDAKA TOORU
NODA KAZUHIRO
YASUDA AKIO
WATANABE HARUO
HIKUMA KOICHIRO

(30)Priority

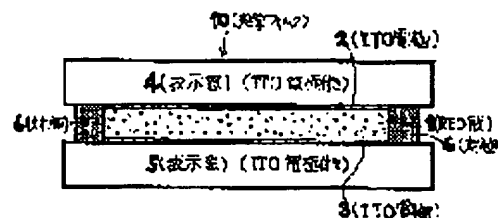
Priority number : 05120534 Priority date : 23.04.1993 Priority country : JP

(54) OPTICAL FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nonlight-emitting type optical filter using a RED material which consumes low electric power and is suitable for a visible ray region by forming such a reversible system that silver from silver salt is precipitated on an electrode or dissolved by driving and controlling electrodes facing to each other.

CONSTITUTION: This optical filter 10 has transparent substrates 4, 5 which constitute a cell as a display window and working electrodes 2, 3 on the inner surfaces of substrates facing to each other. At least one of the electrodes acts as a coloring electrode or color-erasing electrode. counter electrodes 6 are provided to serve also as spacers. A RED liquid 1 containing silver (complex) salt is sealed between electrodes 2, 3. One of the electrodes 2, 3 is used as an anode and the other is used as a cathode. DC driving voltage is applied between these a specified time to cause oxidation-reduction reaction of silver (complex) salt on the cathode side to precipitate Ag. Thus, a transparent state is changed into a colored state. By precipitating Ag on the electrode, a specified color (depending on the silver complex salt used) is observed through the display window and the RED can be used as a filter material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3446839

[Date of registration] 04.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-5497

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/15	5 0 8	7724-2K		
	5 0 6	7724-2K		

審査請求 未請求 請求項の数26 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平5-269772	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月1日	(72) 発明者	宇▲だか▼ 融 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-120534	(72) 発明者	野田 和宏 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)4月23日	(72) 発明者	安田 章夫 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 逢坂 宏

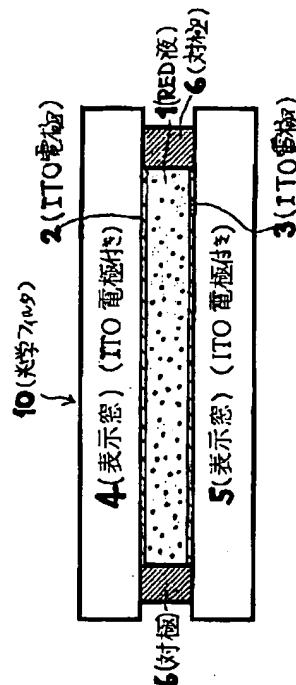
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学フィルタ

(57) 【要約】

【構成】 銀塩を含有するRED液を光学機器の光量調節のためのフィルタ材として用い、対向電極の駆動制御（特に印加電圧）によって銀塩による銀を透明電極上に析出、溶解させる可逆な系を形成した光学フィルタ10。

【効果】 低消費電力で非発光型の可視光域に好適な光学フィルタを提供することができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀塩を溶解させた溶液が対向電極間に配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色するように構成された光学フィルタ。

【請求項2】 チオシアン化銀又はハロゲン化銀を水又は非水溶媒に溶解させた溶液が配された、請求項1に記載した光学フィルタ。

【請求項3】 チオシアン化銀が用いられる場合、飽和チオシアン化カリウムが用いられる、請求項2に記載した光学フィルタ。

【請求項4】 チオシアン化銀の濃度が0.050~1.0mol/Lである水系の溶液が使用されている、請求項2又は3に記載した光学フィルタ。

【請求項5】 チオシアン化銀が用いられる場合、フェロシアン化カリウムが添加される、請求項2~4のいずれかに記載した光学フィルタ。

【請求項6】 フェロシアン化カリウムの濃度が0.005~0.010mol/Lである、請求項5に記載した光学フィルタ。

【請求項7】 ハロゲン化銀を溶解させるための溶媒として、非水溶媒が用いられている、請求項2に記載した光学フィルタ。

【請求項8】 非水溶媒が有機溶媒である、請求項7に記載した光学フィルタ。

【請求項9】 ハロゲン化銀の濃度が0.005~2.0mol/Lである非水溶媒系の溶液が使用されている、請求項2、7又は8に記載した光学フィルタ。

【請求項10】 フィルタ材としての銀を析出又は溶解させるための作用電極となる透明電極が化学的又は物理的に修飾されている、請求項1~9のいずれか1項に記載した光学フィルタ。

【請求項11】 化学的又は物理的修飾により、透明電極への銀の析出電位を下げる、請求項10に記載した光学フィルタ。

【請求項12】 化学的修飾法として、スズ溶液及びパラジウム溶液の二液処理法によるパラジウムで透明電極の表面処理が行われている、請求項10又は11に記載した光学フィルタ。

【請求項13】 スズ溶液として、塩化スズ0.10~1.0gを0.010~0.10%のHCl 1Lに溶解させたものが用いられる、請求項12に記載した光学フィルタ。

【請求項14】 パラジウム溶液として、塩化パラジウム0.10~1.0gを0.010~0.10%のHCl 1Lに溶解させたものが用いられる、請求項12又は13に記載した光学フィルタ。

【請求項15】 物理的修飾法として、銀より貴な金属を透明電極上へ蒸着する、請求項10又は11に記載した光学フィルタ。

【請求項16】 ハロゲン化銀がヨウ化銀である場合、支

2

持電解質がヨウ化銀の等濃度~20倍濃度の範囲で溶液に添加されている、請求項2、7~15のいずれか1項に記載した光学フィルタ。

【請求項17】 ハロゲン化銀を溶解させると共に還元剤を添加した溶液が配された、請求項1、2、7~16のいずれか1項に記載した光学フィルタ。

【請求項18】 還元剤としてアスコルビン酸及び/又は塩化スズが用いられる、請求項17に記載した光学フィルタ。

【請求項19】 還元剤がハロゲン化銀の等濃度~20倍濃度の範囲で添加されている、請求項17又は18に記載した光学フィルタ。

【請求項20】 銀の電気化学的析出又は溶解を円滑化するために、支持電解質として四級アンモニウム塩が添加された電解液を用いた、請求項1~19のいずれか1項に記載した光学フィルタ。

【請求項21】 支持電解質として用いた四級アンモニウム塩のアルキル基がブチル基である、請求項20に記載した光学フィルタ。

20 【請求項22】 支持電解質のアニオン基が、パークロレート(C₁₀)基、臭素(Br)基、ヨウ素(I)基、ヘキサフルオロフォスフェート(PF₆)基及びテトラフルオロボレート(BF₄)基からなる群より選ばれた基である、請求項20又は21に記載した光学フィルタ。

【請求項23】 四級アンモニウム塩がハロゲン化銀の等濃度~20倍濃度の範囲で添加されている、請求項20~22のいずれか1項に記載した光学フィルタ。

30 【請求項24】 消色状態のときに、溶液は可視光領域に吸収を持たない、請求項1~23のいずれか1項に記載した光学フィルタ。

【請求項25】 着色-消色の駆動を高電流値から低電流値へと矩形に変化させる電流によって行う、請求項1~24のいずれか1項に記載した光学フィルタ。

【請求項26】 着色-消色の駆動を低電流値から高電流値へと矩形に変化させる電流によって行う、請求項1~24のいずれか1項に記載した光学フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【産業上の利用分野】 本発明は、光学フィルタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、エレクトロクロミック材料(以下、EC材料と称することがある。)は、電圧駆動型の表示装置に用いられ、例えば時刻を表示するデジタル時計等に採用されている。

【0003】 エレクトロクロミック表示素子(以下、ECDと称することがある。)は、非発光型の表示装置であって、反射光や、透過光による表示であるために、長時間の観察によっても疲労感が少ないという利点を有す

ると共に、比較的駆動電圧が低く、消費電力が少ないなどの利点を有する。例えば、特開昭59-24879号公報に開示されているように、液体型ECDとして可逆的に着色、消色状態を形成する有機分子系のピオロゲン分子誘導体をEC材料に用いるものが知られている。

【0004】精密光学機器の発展に伴って、これまでの可変NDフィルタに置きかわる微細かつ低消費電力型の光量調節デバイスが必要となっているが、上記の如きECD又はその周辺技術がそれに適応できるか否かの検討が必要となっている。

【0005】しかしながら、従来のEC材料は表示装置用として、もっぱら単一色を得ることで満足されていたため、上記の要求に応えるものではなかった。しかも、光量調節デバイスとしては、可視光領域（波長：400～700nm）において光透過率を制御することが必要となるが、これまでのEC材料では十分ではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低消費電力で駆動可能であり、可視光域において光透過率の制御が可能な光学フィルタを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、銀塩を溶解させた溶液が対向電極間にこれらの電極と接して配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色するように構成された光学フィルタに係るものである。

【0008】本発明によれば、溶液を作成した際に、その溶液が可視光域（波長：400～700nm）において吸収を持たず、かつ、着色時に可視光域においてほぼ均等な遮蔽が可能な銀（錯）塩を材料として用いている。しかも、この銀（錯）塩は駆動制御によって析出・溶解の可逆性に富むものである。但し、こうした銀（錯）塩は有機系のEC材料に比べて析出電位がかなり負に大きいものであり、還元側に大きく電位をかけないで透明電極を損傷させることのないようにする必要がある。

【0009】このように、本発明は、特に非水系において銀（錯）塩から銀を透明電極上に析出、溶解させる可逆な系を用いることにより、低消費電力で非発光型の可視光域に好適な光学フィルタを提供することができるのである。

【0010】本発明に使用可能な銀（錯）塩としては、可逆性に富むチオシアン化銀（AgSCN）又はハロゲン化銀（AgX：Xはハロゲン原子）が好ましく、これを水又は非水溶媒に溶解してRED（Reversible Electrodeposition）材料含有液（以下、RED液と称する。）として対向電極間に配することができる。

【0011】この場合、チオシアン化銀が用いられる際、飽和チオシアン化カリウムが用いられると、銀塩の純水への溶解を容易にすることができる。

【0012】チオシアン化銀の濃度が0.050～1.0mol／

Lである水系のRED液が用いられるのがよい。

【0013】チオシアン化銀を用いた場合、その溶液からの銀の析出、溶解の可逆性を高めるために、補助酸化還元系としてフェロシアン化カリウムが添加されることがよい。フェロシアン化カリウムの濃度は0.005～0.010mol／Lであることがよい。

【0014】なお、従来、銀錯塩からの銀の析出に関しては、めっき浴として用いるAgCN等のシアン系溶液がよく知られているが、シアン系溶液では、安全な作業環境の確保や、その廃液の処理の問題がある。そこで、本発明では非シアン系の銀塩を使用し、特にAgXや、AgCNよりも安定であるAgSCNを用いるのが望ましい。

【0015】また、ハロゲン化銀を溶解させるための溶媒としては、非水溶媒（特に、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、メタノール等の有機溶媒）を用いることがよい。

【0016】ハロゲン化銀の濃度が0.005～2.0mol／Lである非水溶媒系のRED液が用いられることが望ましい。

【0017】また、フィルタ材として動作するための銀を析出溶解させる作用電極となる透明電極（特にITO電極：酸化インジウムにスズをドーピングして得られたもの。）を化学的又は物理的に修飾することによって、透明電極への銀の析出電位を下げ、銀の析出溶解を容易とし、透明電極や溶液自身が電気的に受ける損傷を軽減することができる。

【0018】この場合の化学的修飾法として、スズ溶液及びパラジウム溶液の二液処理法によるパラジウムでITO電極の表面処理が行われるのがよい。即ち、パラジウムによるITO電極の表面活性化処理として、ITO単独基板上にパラジウム核を析出させることでITO電極表面上の活性を高めるものである。

【0019】この場合、スズ溶液としては、塩化スズ（SnCl₂）0.10～1.0gを0.010～0.10%のHCl 1Lに溶解させたもの、パラジウム溶液としては、塩化パラジウム（PdCl₂）0.10～1.0gを0.010～0.10%のHCl 1Lに溶解させたものが使用可能である。

【0020】また、物理的修飾法として、銀より貴な金属をITO電極上へ蒸着する方法が採用可能である。

【0021】上記のハロゲン化銀が特に可逆性に富むヨウ化銀である場合、RED液の導電性を上げるために、ヨウ化ナトリウム（NaI）等の支持電解質がヨウ化銀の等濃度～20倍濃度の範囲で溶液に添加されるのがよい。

【0022】本発明では、可視光領域においてほぼ均等な遮蔽が可能な銀（錯）塩をRED材料として用いるが、銀（錯）塩からの析出、溶解において、析出電極から銀が溶解するときに生じる副産物によって溶液系が濁されて、溶液の透明度を維持し難いことがある。

5

【0023】この問題について検討を加えたところ、銀（錯）塩をRED材料として用いたとき、析出銀を溶解させる際に発生するヨウ素が溶液を濁すことがあることが判明した。そこで、その問題点を解決するために、析出ヨウ素をイオン状態に還元する還元剤を添加することによって、溶液の黄濁化を防ぐことができたのである。

【0024】従って、本発明では、RED液として、ハロゲン化銀を溶解させ、還元剤を添加した溶液を用いることが望ましい。

【0025】特に、ヨウ化銀を用い、更にヨウ化ナトリウムを添加した系において、析出銀の溶解時に発生するヨウ素の析出を抑制し、RED液の透過率の低下を防ぎ、かつ、ヨウ素発生による浴組成の変化を抑えるために、還元剤としてアスコルビン酸及び／又は塩化スズを用いることがよい。この場合、還元剤はハロゲン化銀の等濃度～20倍濃度の範囲で添加されるのが望ましい。

【0026】さらに、導電率を上げる（銀の電気化学的析出又は溶解を円滑化する）ために、支持電解質として四級アンモニウム塩を添加し、その結果、銀の析出に要する電気量を落とすことができる。電気量の軽減は析出電極の損傷を和らげ、信頼性を高める結果となる。この場合、四級アンモニウム塩はハロゲン化銀の等濃度～20倍濃度の範囲で添加されることが望ましい。

【0027】この場合、四級アンモニウム塩のアルキル基がブチル基であること、また、支持電解質のアニオン基が、パークロレート（ ClO_4^- ）基、臭素（ Br^- ）基、ヨウ素（ I^- ）基、ヘキサフルオロフォスフェート（ PF_6^- ）基及びテトラフルオロボレート（ BF_4^- ）基からなる群より選ばれた基であることが望ましい。

【0028】本発明の光学フィルタにおいては、消色状態のときに、溶液は可視光領域に吸収を持たないこと、また、着色、消色用基板電極は光学フィルタとして動作させるために可視光領域に吸収のないITO電極を用いることが望ましい。

【0029】そして、RED液を用いて着色、消色状態を繰り返すとき、デバイスが微小なために溶液系を攪拌することができない。そこで、銀の電気化学的析出溶解の定量化が容易な電流制御で駆動することがよい。

【0030】このような電流制御による着色－消色の駆動法として、着色－消色速度（銀の析出、溶解速度）を上げるために、高電流値から低電流値へと矩形に変化する電流による駆動法を用いることがよい。或いは、銀の析出、溶解を繰り返すことによる基板の損傷を軽減させるために、低電流値から高電流値へと矩形に変化する電流による駆動法を用いることもよい。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0032】図1及び図2は、本発明の実施例による光学フィルタ10を概略的に示すものである。

【0033】本例の光学フィルタ10によれば、セルを構

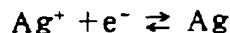
6

成する一对の透明基板（例えばガラス板）4と5が一定の間隔を置いて表示窓として配置され、各基板の内面には、少なくとも一方が着色用電極又は消色用電極となる作用電極（例えばITO電極）2と3とが対向して設けられている。

【0034】また、対極6は、基板4及び5の全周にスペーサを兼ねて設けられ、例えば銀板が使用される。なお、図示省略したが、参照電極としては例えば銀線が設けられている。

【0035】そして、対向電極2－3間には、これらの電極に接してRED材料としての銀（錯）塩を含有するRED液1が封入されている。対向電極2と3のいずれか一方は陽極、他方は陰極とし、それらの間に所定時間だけ直流の駆動電圧を印加することによって、銀（錯）塩に

【化1】



なる酸化還元反応を陰極側において生じさせ、Ag析出物により透明→着色状態に移行させる。

【0036】こうして電極上にAgを析出させることによって、表示窓からはAg析出物による特定の色（銀錯塩によって異なる。）を観察でき、フィルタ材となる。そして、この着色によるフィルタ作用、即ち、可視光の透過率（又は着色の濃淡）は電圧の大きさ又はその印加時間と共に変化し、これを制御することによって透過率可変フィルタとして機能させることができる。

【0037】この光学フィルタ10は、対向電極2及び3をセル内のほぼ全面に有していてもよいが、実際には、例えば図3及び図4に示す如くに構成することができる。

【0038】即ち、透明基板4及び5に設けられるITOの対向電極はそれぞれ、中心部2a、3aと、この周りに微小間隔を置いて同心円状に配されたリング状電極2b、3b、2c、3c、2d、3d、2e、3eとに分割されている。最外周の対向電極2e、3eの周囲には電位補償用の銀の対極6A、6Bが設けられている。

【0039】これらの各電極2a、3a、2b、3b、2c、3c、2d、3d、2e、3e、6A、6Bはそれぞれ、各駆動電源8A、8B、8C、8D、8E、8Fにクロム細線等からなる配線9A、9B、9C、9D、9E、9Fによって接続されている。

【0040】そして、透明基板4－5はスペーサ7（これは図1では対極6が兼ねている。）によって所定間隔に配置され、その間隔内にRED液1が封入されている。

【0041】RED液1は、印加される電圧の大小に応じて酸化還元反応（即ち、濃度）が制御されるものであるから、上記した各分割電極2a－3a間、2b－3b間、2c－3c間、2d－3d間、2e－3e間に印加される電圧（それぞれ V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 と

7

する。)によって、各分割電極の陰極上におけるRED液からの銀の析出量を変化させることができる(なお、対極6A-6B間にも電位補償用の電圧 V_6 が印加される)。

【0042】従って、仮にすべての電圧を等しくすれば($V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = V_5$)、RED液1の全域に亘って一様に着色させることができ、かつ、電圧に応じて濃度の程度を一様に変化させることができる。

【0043】また、各電極への印加電圧を異ならせ、例えば $V_1 < V_2 < V_3 < V_4 < V_5$ とすれば、中心部から周辺へ行くに従って着色濃度が大きくなる(換言すれば透過率が小となる)。これは、テレビカメラ等のCCD(電荷結合素子)用の光学絞り等として有用であり、CCDの集積度の向上に十分に対応できるものである。印加電圧を上記とは逆の順にすれば、中心部から周辺にかけて透過率が大きくなる。

【0044】このように、分割電極への印加電圧によって、様々なパターンで濃淡若しくは階調性を制御でき、光学フィルタとして有用となり、その使用状態の範囲が広がる。

【0045】以上に説明したように、本実施例によれば、従来のEC材料とは全く異なる着想に基づいて、銀塩からなるRED材料を光学機器の光量調節のためのフィルタ材として用い、対向電極の駆動制御(特に印加電圧)によってRED材料の着色時の濃淡を変化させることができ、この特徴を利用し、光学フィルタに階調をつけることが可能となったのである。従って、RED材料

8

の使用によって、微細で消費電力が少なくすみ、光量調節デバイスとして、メカニカルに作動させていた従来の可変NDフィルタの能力以上のフィルタを提供することができる。

【0046】次に、本実施例を具体例について更に詳しく説明する。以下の具体例では、図1及び図2に示した例のように構成された光学フィルタを用いた。

【0047】例1(チオシアン化銀 $AgSCN$ の使用)
チオシアン化銀は、溶液中の過剰のチオシアンイオンの存在により、純水中に溶解することができることが知られている。そこで、銀の析出、溶解に好ましいチオシアン化銀のモル濃度を 100mmol/L と設定し、同時に飽和チオシアン化カリウムに溶解させた。それと同時に、補助酸化還元系としてフェロシアン化カリウムを 5mmol/L 溶解させた。

【0048】こうして得られたRED溶液を用いて、 $-1500\text{mV} \sim +1500\text{mV}$ 、掃引速度 30mV/sec でサイクリックボルタンメトリー測定(以下、CV測定と称する。)を行った。CV測定において作用極にはITO電極、参照電極には銀線、対極には銀板を用いた。測定結果は図5に示した。

【0049】このCV測定と同時に、透過率の変化の追跡も行った。結果を図6に示したが、CV測定の電位の掃引の開始と同時に透過率の測定を10秒毎に行った。グラフの添数字はデータ獲得の順番を示しており、次の表1のデータナンバーに対応している。

【0050】

表1

データナンバー	電位 (mV)	データナンバー	電位 (mV)
1	0	13	600
2	-300	14	900
3	-600	15	1200
4	-900	16	1500
5	-1200	17	1200
6	-1500	18	900
7	-1200	19	600
8	-900	20	300
9	-600	21	0
10	-300	22	-300
11	0		
12	300		

【0051】上記した測定の結果、図6のデータによれば、電圧印加に伴って、陰極上にAgの析出が進行し、透過率が低下することが分かり、遮蔽性が可視光域(400～700nm)全域に亘って十分となる。そして、電圧の極性を逆にすると、析出銀の溶解によって透過率が上昇する。

【0052】なお、こうした透過率の変化から、銀の析出、溶解は可逆性に富むようであるが、図5のCV測定の結果からは、サイクルの繰り返しにより、特に還元側では矢印Aで示すように値が負に小さくなる方向へシフトしており、銀の析出、溶解の反応は繰り返しによって不可逆の方向に進んでいることが分かる。また、この例における銀の着、消色による遮蔽性の制御は良好であり、析出銀膜の着色は白色であった。

【0053】例2 (ハロゲン化銀AgXの使用)
可逆な銀の析出、溶解の系の検討に、ハロゲン化銀を用いた。この例においては、銀(錯)塩のなかでも可逆性に富むヨウ化銀(AgI)を用いた。

【0054】この例では、銀の析出電位を知るために、種々の定電位における透過率の変化を調べた。溶媒として非水系のアセトニトリルを用いた。ヨウ化銀濃度は1.0mol/Lとし、これを溶解することと導電率を上げる目

的で、ヨウ化ナトリウム(NaI)を1.0mol/L溶解させた。この溶液をRED液として用いた。

【0055】透過率の変化の追跡は、以下の電位条件(①～⑥)で行った。ここでも、作用電極にITO電極、参照極に銀線、対極に銀板を用いた。

【0056】①-1000mV

②-1400mV

③-1500mV

④-2000mV

⑤ 1400mV

⑥ 2000mV

①～⑥の電圧印加時間は全て120秒間で行っており、一連の順で連続的に測定を行った。

【0057】結果を図7～図12に示す。得られたデータは10秒毎に取り込んだ値である。銀の析出において、電位が-1500mVのとき大きな変化が透過率の変化として現れた。これ以上の還元電位の印加では大きな透過率の変化は見られず、むしろ溶媒の分解等に寄与しているようであった。

【0058】また、酸化側では、+1400mVより析出銀膜の溶解によるものと思われる透過率の変化があるものの、400nm近傍の波長領域において吸収が始まり、ヨウ

素(I_2)の析出が始まったものと考えられる。また、過剰な酸化電位(+2000mVのとき)による大量のヨウ素発生に伴い、溶液は黄濁化した。

【0059】例3 (パラジウム核表面処理法)

パラジウム核表面処理を行うために、パラジウム溶液及びスズ溶液の2種類の溶液を用意した。各溶液の調製条件は次の通りであった。

【0060】a) パラジウム溶液

パラジウム溶液として、塩化パラジウム($PdCl_2$) 0.1gを0.1% HCl 1L中に溶解させたものを用いた。10 $PdCl_2$ は始め、分散状態となるが、6時間攪拌することにより溶解し、溶液は黄濁化した。

【0061】b) スズ溶液

スズ溶液として、 $SnCl_2$ 0.1gを0.1% HCl 100mL中に溶解させたものを用いた。

【0062】次に、これらの溶液を用いたITO電極の無電解めっき法は次の通りであった。

(1) スズ溶液中で1分間、攪拌しながらスズ核をITO電極(基板)上に析出させた。

(2) 過剰なスズ溶液を取り除くため、純水で30秒間基板を洗浄した。20

(3) パラジウム溶液中で1分間、攪拌しながら、(1)で析出したスズ核をパラジウム核に置換させた。

(4) 過剰なパラジウム溶液は、純水で30秒間洗浄することによって除去した。以上の(1)~(4)の一連の作業を1サイクルとした。

【0063】例4 (パラジウム処理を施したITO電極の透過率の変化)

例3で作製したパラジウム処理ITO電極の透過率の低下の度合いを調べるために、種々のサイクル数でパラジウム処理したITO電極の透過率を測定した。30

【0064】図13にその透過率の変化を示す。このグラフでは、空気をブランクにとり、350~820nmまでの波長領域における透過率を測定したものである。測定に供した試料は、パラジウム処理を施していないITO基板と、パラジウム処理を4サイクル($Pd(4)$)、10サイクル($Pd(10)$)繰り返したものを用いた。

【0065】この結果、 $Pd(10)$ に関しては約350~650nmの波長領域間ではITO単独の膜に比べ約10%程度、約680~820nmの波長領域間では約5%程度の透過率の低下があった。これに対し、 $Pd(4)$ のものでは、未処理のITO基板と大差は無かった。40

【0066】例5 (パラジウム処理を施したITO電極を用いた透過率変化の測定)

この測定に用いたRED液は、溶媒としてアセトニトリルを用い、 AgI 100mM、 NaI 500mM、テトラエチルアンモニウムパークロレート(Tetraethylammonium perchlorate)(以下、TEAPと称する。)10mMを溶解させたものからなっていた。作用電極は、ITO、 $Pd(6)$ 、 $Pd(10)$ を用い、参照電極に銀線、対極に銀板を50

用いた。なお、この例に用いた電気化学セルは図1に示したものであった。

【0067】また、駆動法には矩形印加電圧を用いた。用いた矩形印加電圧(vs. Ag wire)の駆動法は次の通りであった(カッコ内は保持時間)。

-800mV(500msec)

0 mV(1 sec)

【0068】この矩形印加電圧を用い、25回繰り返して、作用電極上に析出した Ag 膜による透過率の測定を行った。また、このときブランクには、電析する前のITO基板の透過率を用いた。その結果を以下に示す。

【0069】作用電極としてITO単独基板を用いたときの透過率の変化を図14に、作用電極として $Pd(6)$ を用いたときのものを図15に、作用電極として $Pd(10)$ を用いたときのものを図16にそれぞれ示す。各透過率の変化のグラフは、350~800nmの波長領域に関して測定を行っており、5秒毎にデータを獲得した。

【0070】その結果、ITO単独のものは同駆動法において、波長460nm付近に2%程度の遮蔽があったのに対し、パラジウム処理を施したものについては、-800mVという比較的低電圧での電析により、 $Pd(6)$ で45~65%、 $Pd(10)$ で68~84%の遮蔽があり、最大遮蔽時の作用電極は薄黒色を呈していた。

【0071】以上の結果から、ITO上に付着したパラジウムの核により Ag の析出形態が大きく変化し、 Ag を析出させるための電位を参照電極の電位にかなり近づけることができた。このことにより、過電圧印加による作用電極の損傷を軽減し、かつRED材料として用いた時の駆動に要する消費電力を小さくすることができる。

【0072】例6 (高電流値→低電流値への駆動)

ジメチルスルホキシド(DMSO)中にヨウ化銀50mMをヨウ化ナトリウム500mMと共に溶解させ、還元剤としてアスコルビン酸(AsA)を100mM溶解させたものをRED液とした。作用電極(銀の析出-溶解用の基板となるITO電極)、対極(銀板)、参照電極(銀線)の用意された電気化学セル中にRED液を充填し、測定に供した。

【0073】測定を行う前に、ポテンショスタットを用いてCV(サイクリックボルタンメトリー)測定を行い、可逆な銀の析出-溶解反応を得るために必要な電氣量を概算した。その結果、それぞれ約41.7mC/cm²、38.7mC/cm²と見積もった。この電氣量を用い、ガルバノスタットを用いて電流制御によるRED溶液からの銀の析出及び溶解を試みた。そのときの電流値の駆動方法については次の方法を採用した。

【0074】即ち、定電流による銀の析出、溶解を高電流から低電流にシフトさせて行うものであり、駆動法の例として下記の表2及び表3(図17)に示すものが考えられる。また、電流値は矩形のステップ型印加法によりシフトさせており、電流値の変化に要する時間は無視で

きるものとした。

【0075】

表2

(銀の析出のための駆動法：高電流値→低電流値)

	電流値(mA)	維持時間(sec)	電気量(mC)
1)	-10.0	1.0	10.0
2)	-5.0	1.0	5.0
3)	-3.5	5.0	17.5
4)	-2.0	1.0	2.0
5)	-0.5	1.0	0.5

【0076】

表3

(銀の溶解のための駆動法：高電流値→低電流値)

	電流値(mA)	維持時間(sec)	電気量(mC)
1)	+10.0	1.0	10.0
2)	+5.0	1.0	5.0
3)	+3.5	5.0	17.5

【0077】この駆動法を用いたときの遮蔽速度に関して、その透過率の変化を追跡したグラフを図19に示す。また、データの獲得は0.5sec毎に行っており、およそ4秒で透過率は20%以下に到達していることが分かる。

【0078】例7(低電流値→高電流値への駆動)
低電流による銀の析出、溶解を低電流値から高電流値にシフトさせるものであり、例6と同様にステップ印加法を用いた。例として下記の表4及び表5(図18)に示す駆動法が挙げられる。

【0079】

表4

(銀の析出のための駆動法：低電流値→高電流値)

	電流値(mA)	維持時間(sec)	電気量(mC)
1)	-0.5	1.0	0.5
2)	-2.0	1.0	2.0
3)	-3.5	5.0	17.5
4)	-5.0	1.0	5.0
5)	-10.0	1.0	10.0

【0080】

表5

(銀の溶解のための駆動法：低電流値→高電流値)

	電流値(mA)	維持時間(sec)	電気量(mC)
1)	+3.5	5.0	17.5
2)	+5.0	1.0	5.0
3)	+10.0	1.0	10.0

【0081】図20に透過率の変化のグラフを示す。このグラフも図19と同様、データを0.5sec毎に獲得したものである。その結果、低電流値から高電流値への駆動法では、その逆の駆動法のもの(例6)に比べて遮蔽速度は遅れるものの(透過率20%への到達時間：約4.5~5.0秒)、最終遮蔽は良好であった。

【0082】以上のようにして、2種類の駆動法を用いて遮蔽速度及び遮蔽度について検討した結果、各駆動法を用いた9秒後の透過率の最大低下にはさほど差は見られないものの、初期の透過率の低下に大きな違いがみられた。

【0083】さらに、この2種類の駆動法を用いて電析したAg膜の形態を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した結果、例7の低電流値→高電流値への駆動法を用いたときの析出Ag核は逆の駆動法(例6)に比べて粒径が揃っていることが分かった。

【0084】例8(耐久性テスト)

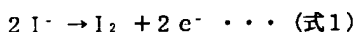
例6、例7の2種類の駆動法を用いて、着、消色(銀の析出、溶解)についての耐久性を確認するための予備テストを行った。その結果、例6の駆動法で約800サイクル、例7の駆動法で約1000サイクル以上の繰り返しが可能であることを確認した。

【0085】従って、駆動速度という意味では例6の高

電流値→低電流値の駆動法が有効であり、また、例7の低電流値→高電流値への駆動法は電極損傷の低減に有効であることが分かった。

【0086】例9（還元剤のヨウ素発生抑制の効果）

従来、上記の如き反応において、析出後の銀を溶解させるとき、同時に下記の式1のようにヨウ素（I₂）が生成し、これが溶液系を茶褐色に濁らせるために問題となっていた。



【0087】しかし、ヨウ素よりも標準酸化還元電位の低い還元剤を溶液に混入することにより、I₂の析出を抑制することができた。

【0088】即ち、例6で述べたRED溶液には、アスコルビン酸が含有されているが、アスコルビン酸を溶解させた系は無色であり、溶液を濁すことはなかったため、光学フィルタの透過率にとって有利である。そして、アスコルビン酸は還元剤として作用し、ヨウ素をイオン化するので、銀を溶解させる際の析出I₂を抑制することができ、溶液がI₂で濁ることがなかった。この点から、アスコルビン酸は最適であると考えられる。

【0089】また、アスコルビン酸に代えて（或いは併用して）塩化スズを用いても、上記と同様のI₂析出阻止作用があった。但し、還元剤を添加する場合、析出I₂の抑制効果は還元剤の選択で可能であるが、あくまでも光学フィルタとして適用するためには、溶液系を濁さない（透過率の低下の原因とならない）還元剤の使用が望まれる。

【0090】例10（四級アンモニウム塩の添加効果）

上述のRED液を用いて銀の析出、溶解を行う際に、RED液の導電率を高める目的で四級アンモニウム塩の混入を試みた。例6で用いたRED液にテトラブチルアンモニウムパークロレート（Tetrabutylammoniumperchlorate）（TBAP）を300mM添加したもので、1.6mAで10秒間、定電流（電気量は16mC）での銀の析出を試みたときの透過率の変化のグラフを図21に示す。また、図22には同RED液で四級アンモニウム塩を添加しないRED液を用いて、2.0mAで10秒間、定電流（電気量は20mC）での銀の析出を試みたときの透過率の変化のグラフを示す。

【0091】これらの結果から分かるように、支持電解質として四級アンモニウム塩を添加することにより、透過率の低下に要する電流値を低下させることができた。このことにより、電極にかかる過電圧を軽減させることができ、析出溶解の繰り返し回数を増大させ得ることが考えられる（図21のスペクトルでの析出溶解で、2000回以上の繰り返しを確認した。また、銀の溶解時の透過率はほぼ100%であった。）。

【0092】また、下記のように、他の四級アンモニウム塩を添加し、上記と同様にして得られた透過率の変化を測定し、図23～図26にその結果を示した。

【0093】図23：例6で用いたRED液にテトラブチルアンモニウムブロマイド（Tetrabutylammoniumbromide）（TBAB）を300mM添加したもので、1.6mAで10秒間、定電流（電気量は16mC）での銀の析出を試みたときの透過率の変化。

【0094】図24：例6で用いたRED液にテトラブチルアンモニウムイオダイド（Tetrabutylammoniumiodide）（TBAI）を300mM添加したもので、1.8mAで10秒間、定電流（電気量は18mC）での銀の析出を試みたときの透過率の変化。

【0095】図25：例6で用いたRED液にテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート（Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate）（TB AHFP）を300mM添加したもので、1.9mAで10秒間、定電流（電気量は19mC）での銀の析出を試みたときの透過率の変化。

【0096】図26：例6で用いたRED液にテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート（Tetrabutylammoniumtetrafluoroborate）（TBATFB）を300mM添加したもので、2.0mAで10秒間、定電流（電気量は20mC）での銀の析出を試みたときの透過率の変化。

【0097】これらの結果からも、支持電解質として上記の種々の四級アンモニウム塩を添加しても、透過率の低下に要する電流値を低下させることができた（但し、図23のデータは、電流が1.6mAであるにもかかわらず良好な結果を示しており、電流を増大させると更に向上するものと思われる。）。このことにより、電極にかかる過電圧を軽減させることができ、析出溶解の繰り返し回数を増大させ得ることが考えられる。

【0098】以上、本発明の実施例を説明したが、上述の実施例は本発明の技術的思想に基いて更に変形が可能である。

【0099】例えば、上述したRED材料の種類やRED液成分の組み合わせ、濃度等は種々変更してよく、銀塩も上述に例示したものに限られない。

【0100】また、ITO電極パターンを含む光学フィルタの構造をはじめ、各構成部分の材質、更には駆動方法も上述したものに限定されることはない。例えば、フィルタ構造として、図3に示した如き電極パターンをストライプ状、格子状等のように種々に変化させてもよいし、各分割電極毎に異なるRED液のセルを分割して並置することもできる。この場合、RED液と従来のEC液を組み合わせることできる。

【0101】また、本発明による光学フィルタは、公知の他のフィルタ材（例えば有機系のエレクトロクロミック材、液晶、エレクトロルミネッセンス材）と組み合わせる等も可能である。また、本発明による光学フィルタは、CCDの光学絞り用をはじめ、各種光学系、更には電子写真複写機や光通信機器等の光量調節用としても広く適用可能である。

【0102】

【発明の作用効果】本発明による光学フィルタは上述した如く、従来のEC材料とは全く異なる着想に基いて、銀塩を含有するRED液を光学機器の光量調節のためのフィルタ材として用い、対向電極の駆動制御（特に印加電圧）によって銀塩による銀を電極上に析出、溶解させる可逆な系を形成している。従って、RED材料を用いて、低消費電力で非発光型の可視光域に好適な光学フィルタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による光学フィルタの概略断面図である。

【図2】同光学フィルタの概念図である。

【図3】同光学フィルタの具体例のITO電極パターン図である。

【図4】同具体例の光学フィルタの概略断面図である。

【図5】本発明の実施例に使用するRED材料のCV（サイクリックボルタンメトリー）曲線図である。

【図6】同実施例の光学フィルタの着色時の印加電圧による透過率変化を示すスペクトル図である。

【図7】同実施例における特定電位でのRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図8】同実施例における他の特定電位でのRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図9】同実施例における他の特定電位でのRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図10】同実施例における他の特定電位でのRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図11】同実施例における他の特定電位でのRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図12】同実施例における更に他の特定電位でのRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図13】同実施例において電極を表面処理したときの電極の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図14】同実施例において電極を表面処理したときのRED

ED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図15】同実施例において電極を表面処理したときのRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図16】同実施例において電極を表面処理したときのRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図17】同実施例における電極駆動方法を示すグラフである。

【図18】同実施例における他の電極駆動方法を示すグラフである。

10 【図19】図17の駆動方法におけるRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図20】図18の駆動方法におけるRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図21】同実施例における特定電位でのRED液の透過率の変化を示すスペクトル図である。

【図22】同実施例において四級アンモニウム塩を添加しない場合のRED液の透過率変化を示すスペクトル図である。

20 【図23】同実施例における特定電位でのRED液の透過率の変化を示すスペクトル図である。

【図24】同実施例における特定電位でのRED液の透過率の変化を示すスペクトル図である。

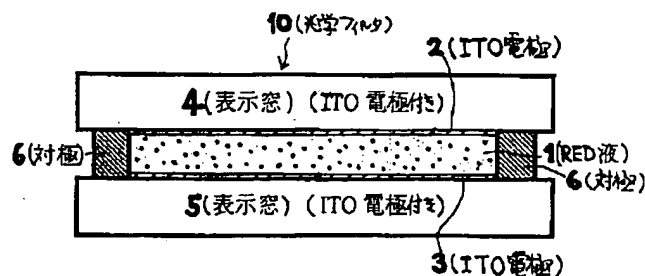
【図25】同実施例における特定電位でのRED液の透過率の変化を示すスペクトル図である。

【図26】同実施例における特定電位でのRED液の透過率の変化を示すスペクトル図である。

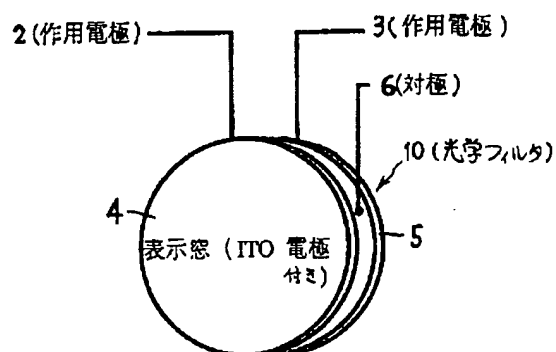
【符号の説明】

- 1・・・RED液（銀塩含有液）
- 2、2a～2e、3、3a～3e・・・ITO電極
- 30 4、5・・・表示窓（透明基板）
- 6、6A、6B・・・対極
- 7・・・スペーサ
- 8A～8F・・・電源
- 10・・・光学フィルタ

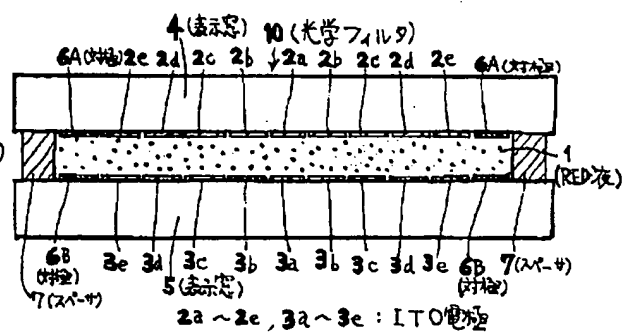
【図1】



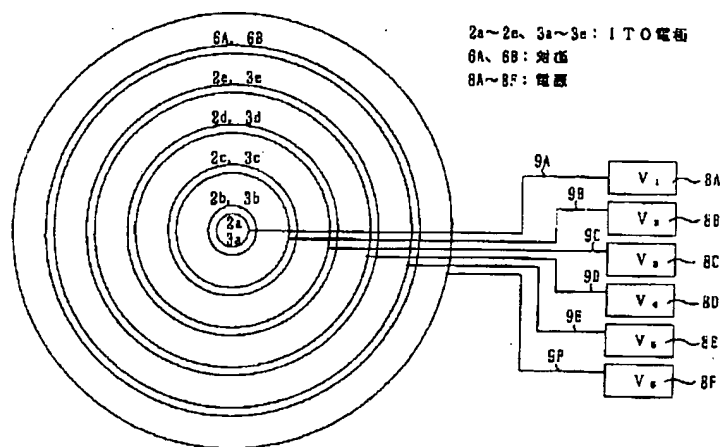
【図2】



【図4】



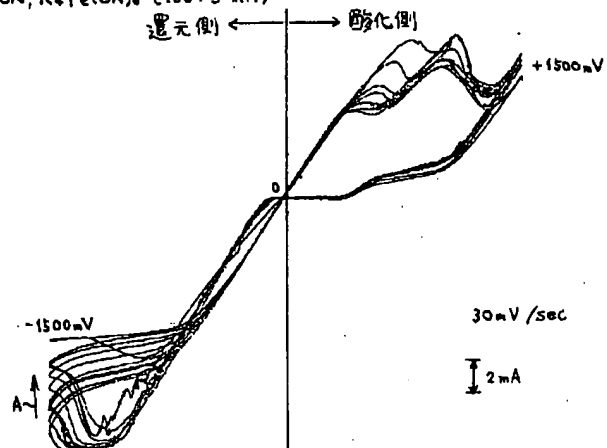
【図3】



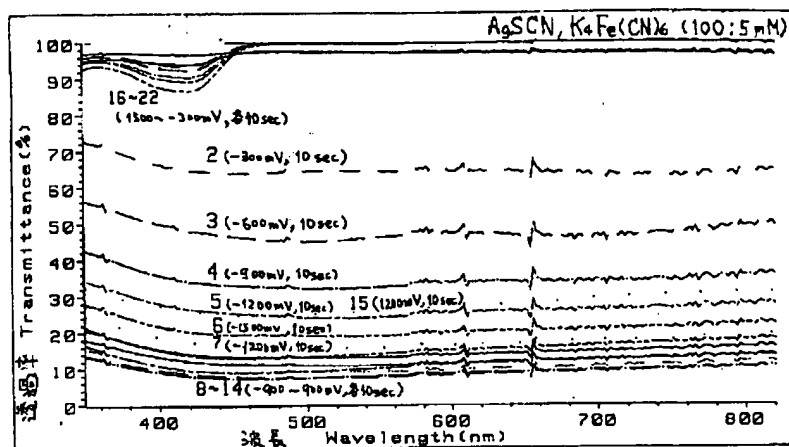
【図5】

実施例の混合比で作製した溶液のCV曲線

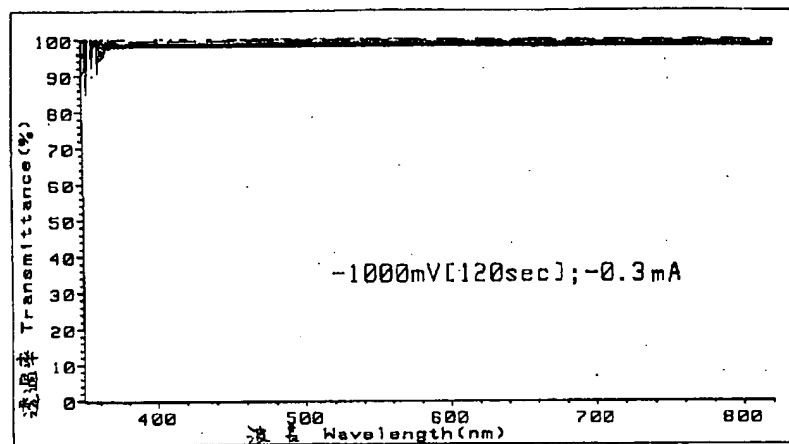
AgSCN , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (100:5 mM)



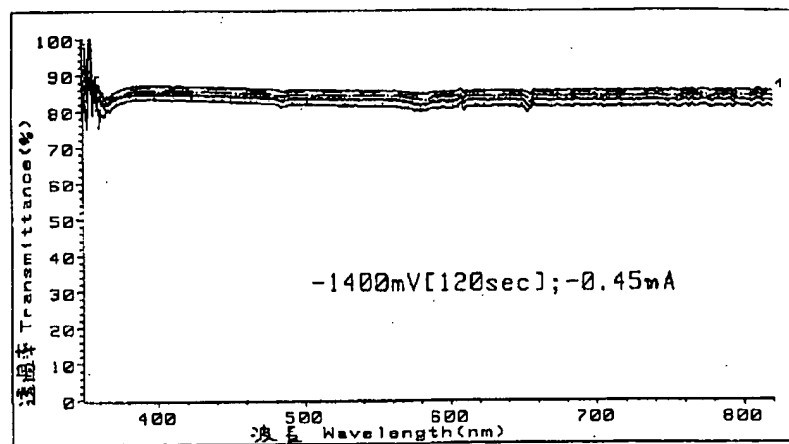
【図6】



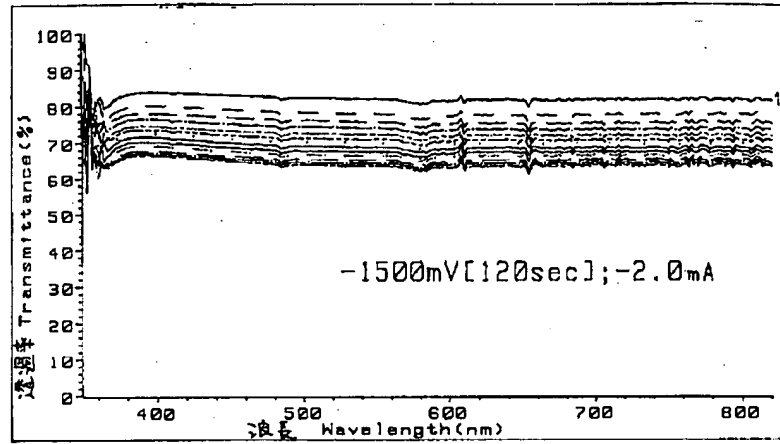
【図7】



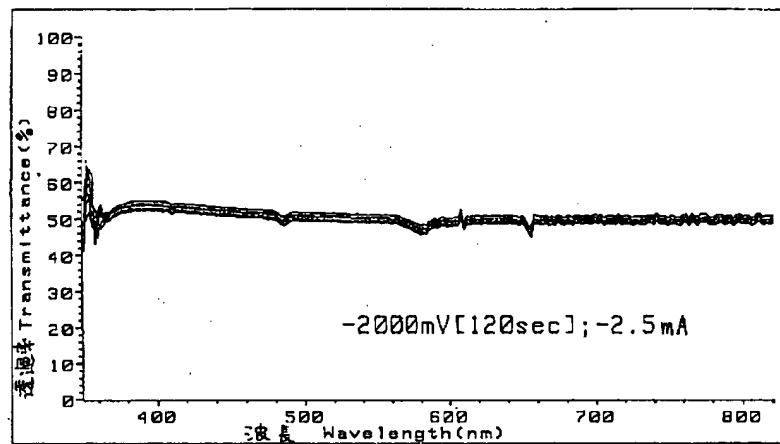
【図8】



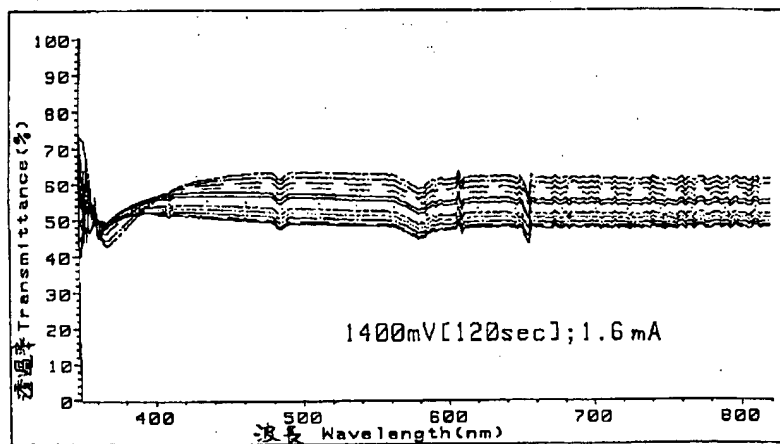
【図9】



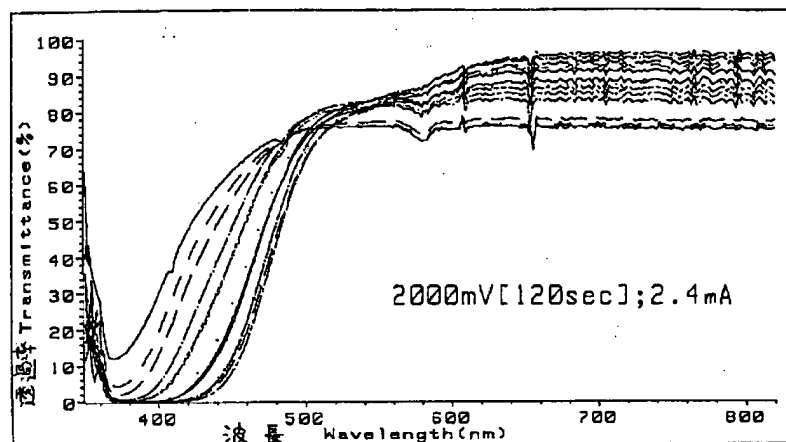
【図10】



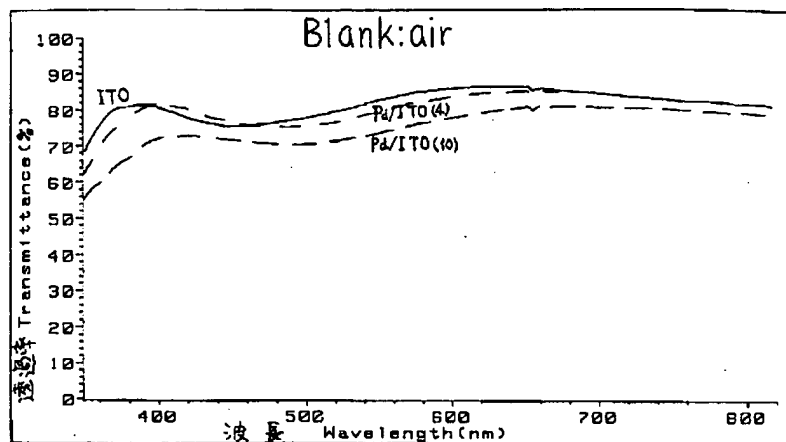
【図11】



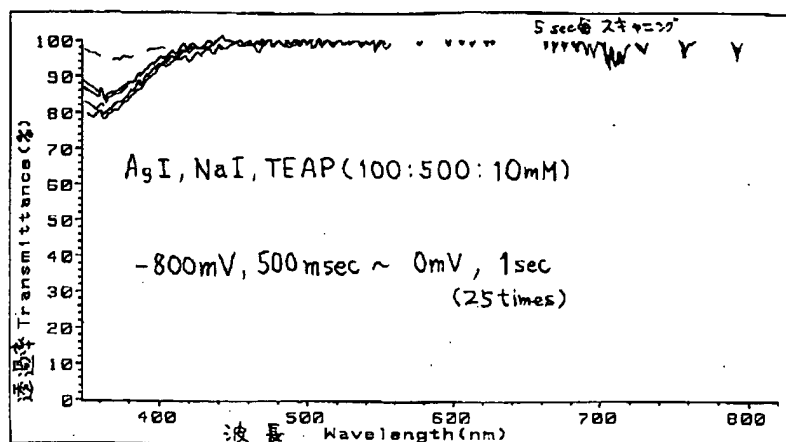
【図12】



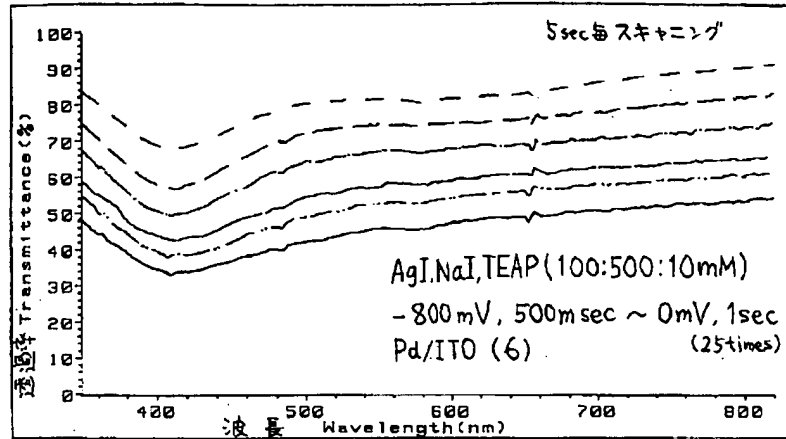
【図13】



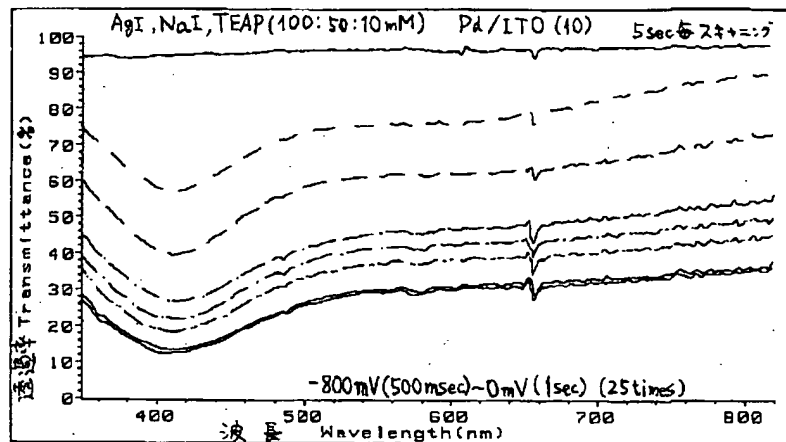
【図14】



【図15】

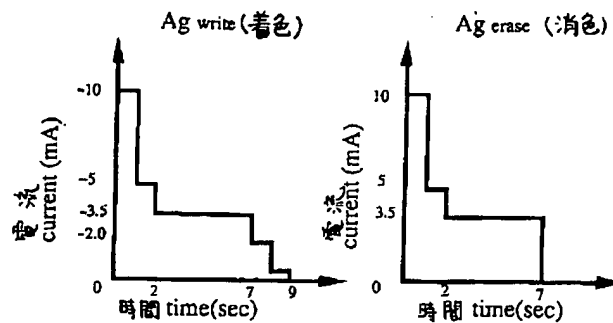


【図16】



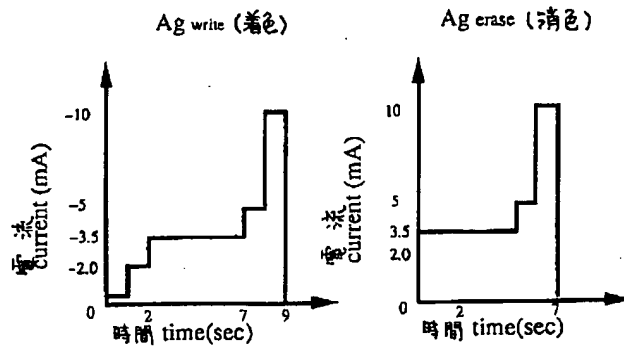
【図17】

銀の析出溶解のための駆動波形 (高電流値一低電流値)

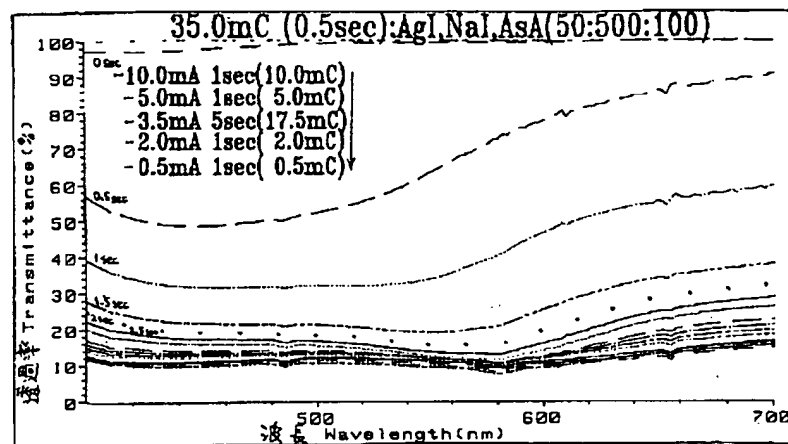


【図18】

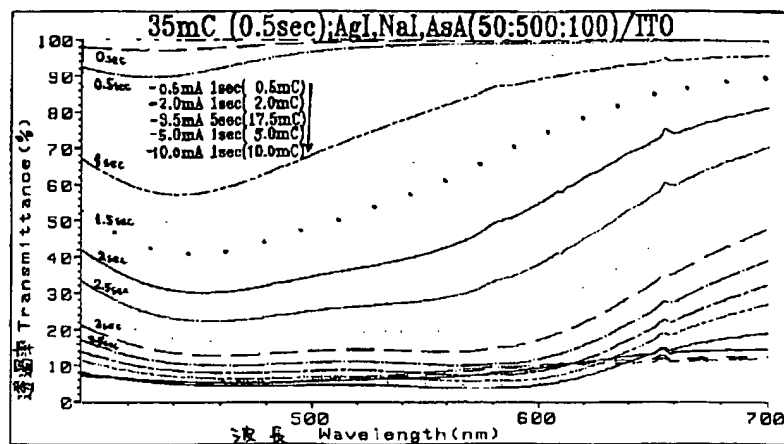
銀の析出溶解に関する駆動波形（低電流値→高電流値）



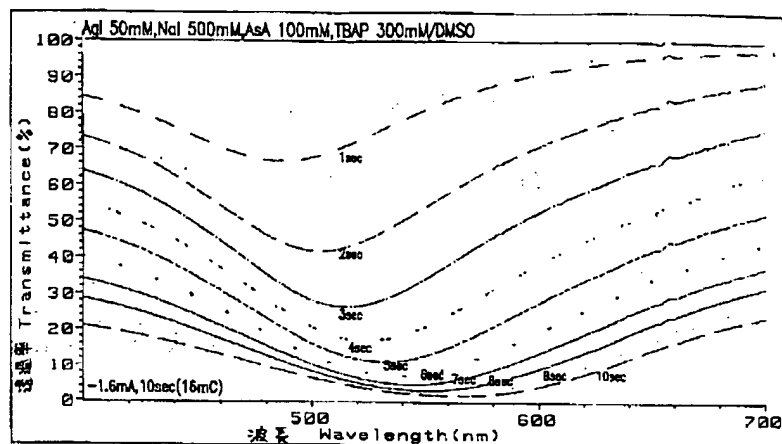
【図19】



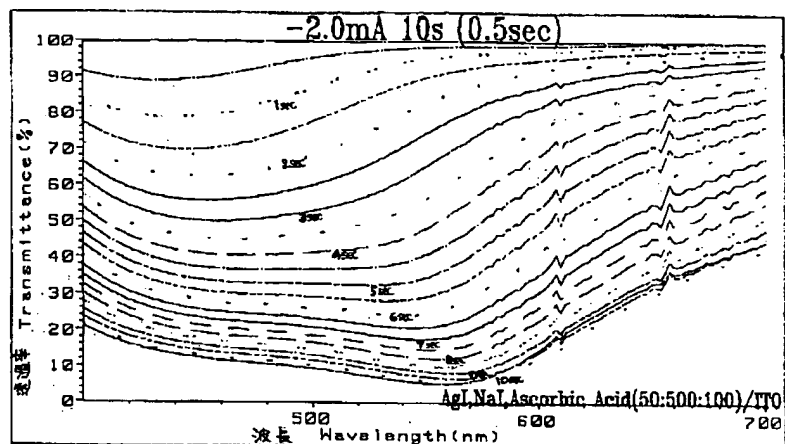
【図20】



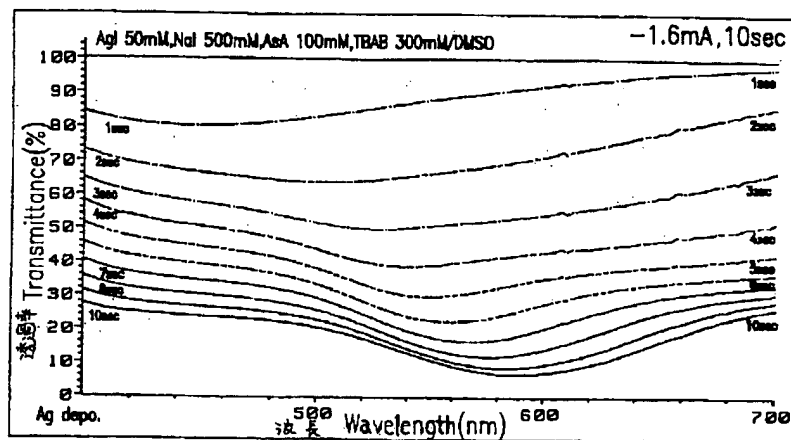
【図21】



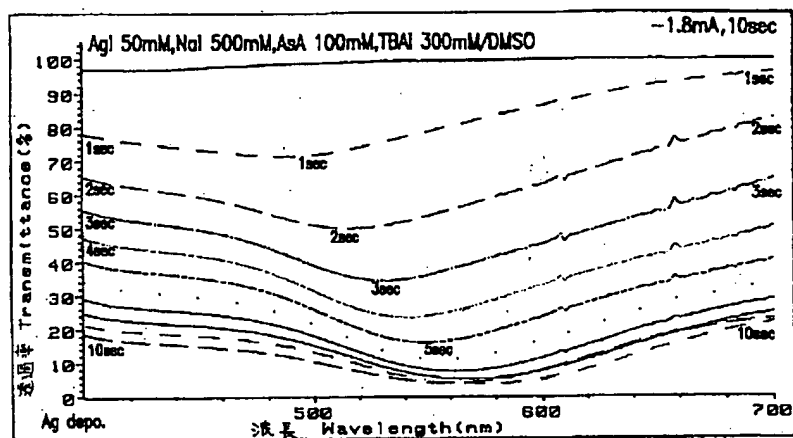
【図22】



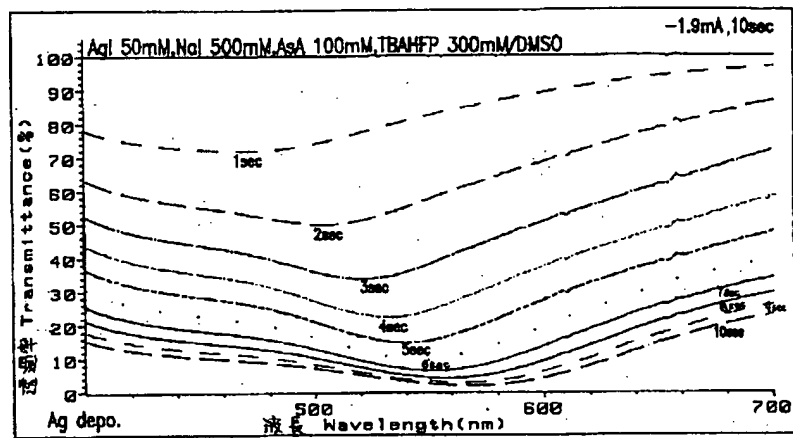
【図23】



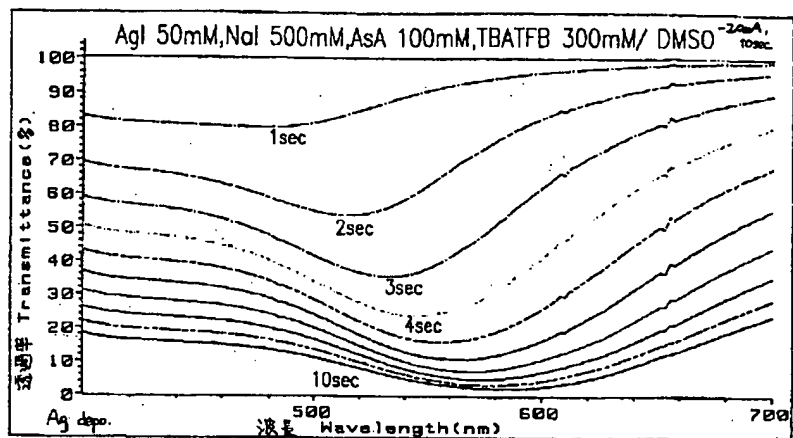
【図24】



【図25】



【図26】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 春夫
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 日隈 弘一郎
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内